

PHOTOCATALYST COATING LIQUID AND PHOTOCATALYST COATING FILM

Patent number: JP11347418
Publication date: 1999-12-21
Inventor: ONO KOJI; KATO HIROTSUGU; KISHIMOTO ATSUSHI; SAITO
Applicant: SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD
Classification:
- **international:** B01J35/02; B01J21/06; B32B27/20
- **european:**
Application number: JP19980157743 19980605
Priority number(s):

Abstract of JP11347418

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst coating liquid which is sufficiently hardened at a temperature higher than the softening point of a base resin film, which has good adhesion property and bending follow-up property, and to provide a photocatalyst coated film formed by using the photocatalyst coating liquid.

SOLUTION: This photocatalyst coating liquid contains photocatalyst fine particles and an inorganic binder essence comprising tetraalkoxysilane hydrolyzed condensate having ≤ 1500 number average mol.wt. The photocatalyst coated film has a photocatalyst layer produced by applying the photocatalyst coating liquid on a base body.

特許第1134741号 発明の要約

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim(s)]

[Claim 1] Number average molecular weight with a photocatalyst particle 1500 Photocatalyst coating liquid characterized by including an inorganic system binding material which uses the following tetra-alkoxysilane hydrolysis and condensates as a principal component.

[Claim 2] Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by said inorganic system binding material being the tetra-alkoxysilane hydrolysis and the condensate which uses beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst.

[Claim 3] Said photocatalyst particle is TiO_2 . Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by being a particle or a ZnO particle.

[Claim 4] Photocatalyst coating liquid according to claim 1 which said photocatalyst particle is a compound light catalyst particle which carried out surface coating by the porosity silica, and is characterized by this compound light catalyst particle distributing under alkaline conditions.

[Claim 5] Photocatalyst coating liquid according to claim 1 characterized by permuting said a part of photocatalyst particle by the electronic conduction nature particle.

[Claim 6] The photocatalyst coating film characterized by having the photocatalyst layer obtained by applying photocatalyst coating liquid according to claim 1 to 5 on a base resin film.

[Claim 7] The photocatalyst coating film according to claim 6 characterized by carrying out the laminating of a barrier layer, said photocatalyst layer, or a rebound ace court layer, a barrier layer and said photocatalyst layer one by one on a base resin film.

[Claim 8] The photocatalyst coating film according to claim 7 characterized by what said barrier layer was formed for of hydrolysis and the condensate of alkyltrialkoxysilane.

[Claim 9] The photocatalyst coating film according to claim 8 characterized by generating hydrolysis and the condensate of said alkyltrialkoxysilane, using beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst.

[Claim 10] The photocatalyst coating film according to claim 7 characterized by containing at least one or more sorts of particles among ZrO_2 , SiO_2 , ATO, ITO, TiO_2 by which surface coating was carried out, and ZnO by which surface coating was carried out while said rebound ace court layer is formed by acrylic ultraviolet-rays hardenability resin, silicone system ultraviolet-rays hardenability resin, or silicone system thermosetting resin.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photocatalyst coating film with which adhesion, bending imitation nature, etc. to a base resin film were formed using the photocatalyst coating liquid which can form the good photocatalyst film, and this photocatalyst coating liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] Photocatalyst ingredients, such as TiO_2 and ZnO , are used for

removal and decomposition of an offensive odor component, dirt, and an environmental pollutant according to the strong oxidation reduction force of the electron hole generated by absorbing ultraviolet rays, or the excited electron. Moreover, the functional film which has a photocatalyst function is obtained by making a base resin film support this photocatalyst ingredient. And as an approach of making a base resin film supporting a photocatalyst ingredient, a photocatalyst particle is distributed in the solution containing a binding-material component, and, generally the approach of applying this on a base resin film is adopted.

[0003] As said binding-material component, since it deteriorates with the photocatalyst activity of a photocatalyst ingredient, organic system resin, such as acrylic resin, cannot be used. For this reason, inorganic system binding material, such as a silica sol, a silicon alkoxide, phosphate, and silicate, is used. And the condensate obtained by said silicon alkoxide carrying out hydrolysis and the dehydration condensation reaction of this is used, and the acid or the base is used as a hydrolysis catalyst of a silicon alkoxide.

[0004] Hydrolysis of a silicon alkoxide and a dehydration condensate are curing temperature, carrying out only a [trouble]. The elevated temperature 180 degrees C or more was needed, and it could not heat-treat at the temperature below the softening temperature of a base resin film, and it could have, and could not be made to fully harden, but there was a trouble that the adhesion to film reinforcement and a base resin film and bending imitation nature were not enough. Moreover, since acidity or alkalinity turned into acidity when using an acid for a hydrolysis catalyst, there was a trouble that coating equipment corroded.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem concretely set up in order to accomplish this invention in view of the trouble in a Prior art and to cancel this trouble Adhesion [as opposed to / fully harden at the temperature below the softening temperature of a base resin film and / a base resin film], Bending imitation nature is good and it is in offering the photocatalyst coating film formed using the photocatalyst coating liquid with which acidity or alkalinity does not show acidity and does not corrode coating equipment, and this photocatalyst coating liquid.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Number average molecular weight the photocatalyst coating liquid concerning claim 1 in this invention with a photocatalyst particle 1500 It is characterized by including an inorganic system binding material which uses the following tetra-alkoxysilane hydrolysis and condensates as a principal component.

[0007] The photocatalyst coating liquid concerning claim 2 is characterized by said inorganic system binding material being the tetra-alkoxysilane hydrolysis and the condensate which uses beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst.

[0008] For the photocatalyst coating liquid concerning claim 3, said photocatalyst particle is TiO_2 . It is characterized by being a particle or a ZnO particle.

[0009] Said photocatalyst particle is a compound light catalyst particle which carried out surface coating by the porosity silica, and the photocatalyst coating liquid concerning claim 4 is characterized by this compound light catalyst particle distributing under alkaline conditions.

[0010] The photocatalyst coating liquid concerning claim 5 is characterized by permuting said a part of photocatalyst particle by the electronic conduction nature particle.

[0011] Moreover, the photocatalyst coating film concerning claim 6 is characterized by having the photocatalyst layer obtained by applying photocatalyst coating liquid according to claim 1 to 5 on a base resin film.

[0012] The photocatalyst coating film concerning claim 7 is characterized by carrying out the laminating of a barrier layer, said photocatalyst layer, or a rebound ace court layer, a barrier layer and said photocatalyst layer one by one on a base resin film.

[0013] The photocatalyst coating film concerning claim 8 is characterized by what said barrier layer was formed for of hydrolysis and the condensate of alkyltrialkoxysilane.

[0014] The photocatalyst coating film concerning claim 9 is characterized by generating hydrolysis and the condensate of said alkyltrialkoxysilane, using beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst.

[0015] The photocatalyst coating film concerning claim 10 is characterized by containing at least one or more sorts of particles among ZrO_2 , SiO_2 , ATO, ITO, TiO_2 by which surface coating was carried out, and ZnO by which surface coating was carried out while said rebound ace court layer is formed by acrylic ultraviolet-rays hardenability resin, silicone system ultraviolet-rays hardenability resin, or silicone system thermosetting resin.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely. However, the gestalt of this operation is concretely explained in order to make the meaning of invention understand better, and especially, as long as there is no assignment, it does not limit the contents of invention.

[0017] [Photocatalyst coating liquid] The photocatalyst coating liquid containing an inorganic system binding material which uses as a principal component the tetra-alkoxysilane hydrolysis and the condensate by the gestalt of this operation formed using the specific hydrolysis catalyst can perform coating using the usual coating equipment which has not devised special corrosion prevention treatment, and forms the photocatalyst coating film which has the outstanding photocatalyst activity.

[0018] When the hydrolysis condensation reaction object of tetra-alkoxysilane is generally used as an inorganic system binding material, since the structure and molecular weight of a polymer

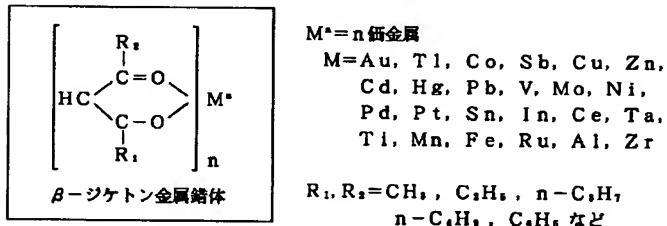
which are generated with pH of the water to add differ from each other greatly, the hydrolysis condensation reaction of tetra-alkoxysilane becomes that from which the film property acquired according to the hydrolysis catalyst to be used differed.

[0019] Usually, when an acid is used for a catalyst, a hydrolysis condensate turns into a silanol group of much non-condensation, and mixture of a silica sol with the three-dimensions-structure of cross linkage, it is difficult to harden at low temperature, and since the hardened film turns into very hard film, there is no bending imitation nature to an elasticity ingredient like a base resin film, and adhesion is not acquired. On the other hand, since a hydrolysis condensation reaction advances rapidly and becomes a macromolecule when a base is used for a catalyst, adhesion with a base material resin film is not acquired at all.

[0020] However, by using beta-diketone metal complex expressed with a general formula (1) among hydrolysis catalysts, or the acetoacetic ester metal complex expressed with a general formula (2) It becomes possible [without devising special treatment to corrosion or generating of rust] to perform coating on a base resin film using usual coating equipment. It is the optimal, in order to be able to harden at low temperature, to be able to give sufficient adhesion and bending imitation nature to a base resin film and to make the predetermined purpose attain.

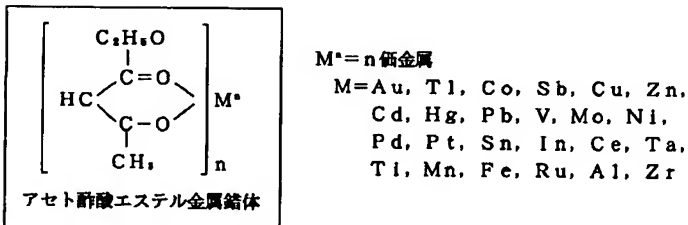
[0021]

[Formula 1]



[0022]

[Formula 2]



[0023] In order to investigate the effect of a catalyst to hydrolysis / dehydration condensation reaction, an acid, a base, And the place which measured the number average molecular weight of hydrolysis / dehydration condensate of the tetra-alkoxysilane which made the hydrolysis catalyst beta-diketone metal complex or the acetoacetic ester metal complex, Number average

molecular weight in the case where beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex is used 1500 Å as the smallest as the following. Next, it was the case which has small number average molecular weight where an acid was used, it became a gel object or a particle in order to construct a bridge continuously, without hydrolysis devices' differing and showing film formation nature, when a base is used, and moreover, it obtained the result that number average molecular weight was the largest.

[0024] From this result, hydrolysis / dehydration condensation of the tetra-alkoxysilane by beta-diketone metal complex or the acetoacetic ester metal complex Since a reaction advances quietly, compared with what was hydrolyzed from the acid, it is low and a degree of cross linking becomes [molecular weight] smaller. Si₄ of the non-condensation to generate [many / when an acid is used] (OH) Since there is also no generation, and it is easy to carry out dehydration condensation at low temperature and the generation ratio of a chain molecule becomes high, it becomes the supple film and becomes the good film of adhesion and bending imitation nature.

[0025] As a photocatalyst particle used, it is TiO₂. In order to be able to illustrate a particle or ZnO and to demonstrate light catalytic ability effectively especially, it is the anatase mold TiO₂. A particle is desirable. Moreover, it is TiO₂ as a photocatalyst particle. The compound light catalyst particle which carried out surface coating of a particle or the front face of ZnO by the porosity silica layer is also used suitably.

[0026] What distributed this compound light catalyst particle under alkaline conditions promotes adsorption of the gas by the physical-adsorption ability of the porosity silica which exists in the front face of a photocatalyst particle, and demonstrates the disassembler by the photocatalyst particle efficiently.

[0027] Moreover, in order to high-distribute a photocatalyst particle or a compound light catalyst particle in coating liquid, it is the first [an average of] particle diameter of a photocatalyst particle or a compound light catalyst particle. It is suitable to be referred to as 100nm or less. The transparency of the photocatalyst layer obtained, so that this particle size is small improves, and photocatalyst activity also becomes high.

[0028] Moreover, in order to improve the photocatalyst effectiveness, it is suitable to permute a part of photocatalyst particle by the electronic conduction nature particle. as an electronic conduction nature particle for this -- noble metals, such as Au, Ag, Pd, and Ru, or In₂O₃, and SnO₂ etc. -- a metallic oxide can be illustrated.

[0029] Particle size of an electronic conduction nature particle is made the particle size of a photocatalyst particle, and below equivalent. If the particle size of this electronic conduction nature particle is large, the transparency and film reinforcement of a photocatalyst layer which are obtained will be spoiled, and the improvement effect of photocatalyst activity will also

become low. the compounding ratio of the electronic conduction nature particle to a photocatalyst particle -- photocatalyst particle the 100 weight sections -- receiving -- max the 140 weight sections -- desirable -- max It considers as the 120 weight sections. If it adds exceeding the 140 weight sections, photocatalyst activity will fall on the contrary.

[0030] Below, it is the anatase mold TiO_2 as a photocatalyst particle. The case where the compound light catalyst particle which carried out surface coating of the front face of this photocatalyst particle by the porosity silica is used using a particle is taken for an example, and photocatalyst coating liquid is explained to a detail.

[0031] It is the anatase mold TiO_2 in the alcoholic solution of tetra-alkoxysilane, such as orthosilicic acid tetramethyl and orthosilicic acid tetraethyl. A particle is added. After adding the alkaline substance of a minute amount, by giving the high crack force by disintegrators, such as a ball mill and a sand mill Anatase mold TiO_2 Tetra-alkoxysilane receives hydrolysis by the water of adsorption on the front face of a particle, and a porosity silica layer is the anatase mold TiO_2 . While the compound light catalyst particle generated on the surface of the particle generates The dispersion liquid which carried out distributed stabilization by surface charge repulsion of the silica under alkaline conditions are obtained.

[0032] Diameter of a particulate material in the dispersion liquid of a compound light catalyst particle It becomes easy to acquire transparency and what also has high photocatalyst activity is obtained, so that 100nm or less is suitable and the diameter of a particulate material is small. Moreover, the diameter of a particulate material, without using an organic system surfactant Since dispersion liquid with high distributed stability are obtained easily smaller than the wavelength of the visible ray of 100nm or less, the film with high transparency and photocatalyst activity can be obtained.

[0033] It is necessary to perform distribution and silica surface treatment of a photocatalyst particle to coincidence. If distribution is performed previously, when silica surface treatment will be carried out, it becomes floc and does not become particle dispersion liquid. On the other hand, since it will be processed with floc if only silica surface treatment is performed previously, it does not become a particle dispersing element. Therefore, in order to obtain particle dispersion liquid, it is made to perform distribution and silica surface treatment to coincidence.

[0034] As a dispersion medium used for dispersion liquid, the mixture of a polar solvent, or a water and a polar solvent is used. As a polar solvent, a methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol are suitable.

[0035] It is because there are many advantages practically that the electric double layer formed in a photocatalyst particle front face becomes thicker than a nonpolar solvent, using a polar solvent tends to obtain repulsion of a particle, and distribution and stabilization become easy, and it is desirable on an activity since the steamy smell is not stimulative, and it is easy to mix

with hydrolysis and the condensate of tetra-alkoxysilane further again etc.

[0036] As an alkaline substance which carries out minute amount addition, the fatty-acid salts of ammonia, ammonium salt, an amine compound, or an amine compound are desirable. As ammonium salt, ammonium acetate, ammonium benzoate, an ammonium carbonate, ammonium citrate, etc. can be illustrated.

[0037] As an amine compound, monomethylamine, ethylamine, propylamine, Isopropylamine, a butylamine, an amyl amine, hexylamine, Dimethylamine, diethylamine, a dipropyl amine, diisopropylamine, A trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, allylamine, A diaryl amine, cyclo propylamine, a cyclo butylamine, a cyclopentyl amine, cyclohexylamine, an aniline, methylaniline, dimethylaniline, ethylaniline, diethylaniline, a toluidine, dibenzylamine, etc. can be illustrated.

[0038] As fatty-acid salts of an amine compound, the acetate of said amine compound, propionate, butyrate, valerianate, a caproic-acid salt, etc. can be illustrated. as the addition of an alkaline substance -- 30 - 2000 ppm -- desirable -- especially -- 50 - 1000 ppm are more desirable. If there are too few additions of an alkaline substance, hydrolysis does not advance and a silica layer cannot be generated on a photocatalyst particle front face. On the other hand, if there are too many alkaline substances, hydrolysis / dehydration condensation reaction will advance rapidly, and there is a possibility that liquid may solidify.

[0039] the mixing ratio of the tetra-alkoxysilane in dispersion liquid -- a rate -- SiO₂ converting -- photocatalyst particle 2-35 weight % -- good -- more -- desirable -- 5-20 It is weight %. A mixed ratio If the dispersibility of an alkali field exceeds an inadequate next door and 35 % of the weight when it is less than 2 % of the weight, it will result in checking photocatalyst activity. It is better to have not carried out the moisture for hydrolysis, even if it added, to have not added preferably, but to hydrolyze only by the water of adsorption of a photocatalyst particle.

[0040] It hydrolyzes with the moisture and alkaline substance of a photocatalyst particle front face, and a tetra-alkoxysilane molecule serves as silicate oligomer, and deposits and adheres to a photocatalyst particle front face. In this case, photocatalyst activity will be spoiled if silicate oligomer adheres to a particle front face precisely. For this reason, it is necessary to make the alkaline substance as a hydrolysis catalyst into the range of said addition, the silica layer which will be formed in a photocatalyst particle front face if it is the addition of this range serves as porosity, and photocatalyst activity is not checked.

[0041] Thus, the photocatalyst coating liquid for which it asks is obtained by mixing the obtained dispersion liquid and an inorganic system binding material which consists of tetra-alkoxysilane hydrolysis and a condensate which was made to react using beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst, and was obtained.

[0042] Tetra-alkoxysilane hydrolysis / dehydration condensation reaction is usually

tetra-alkoxysilane. 2-20 Into the polar solvent containing twice mol water, it carries out by adding tetra-alkoxysilane and said hydrolysis catalyst below a 1 time mol. It is not restricted but especially a reaction condition is usually 0.5-48 at 30 - 80 **. A time amount extent reaction is carried out.

[0043] The mixed ratio with an inorganic system binding material which consists of a photocatalyst particle, and tetra-alkoxysilane hydrolysis and a condensate is a photocatalyst particle. 30-80 Weight %, tetra-alkoxysilane hydrolysis and a condensate 70-20 Considering as weight % (SiO₂ conversion) is desirable. Photocatalyst particle 30 That under weight % is not enough as photocatalyst activity, and 80 If weight % is exceeded, the adhesion of the photocatalyst film, hardness, and abrasion resistance will become inadequate. Especially a mixed means is not limited and can use the usual mixed means, such as a propeller agitator.

[0044] Thus, since it fully hardens also at the low temperature below the softening temperature of a base resin film, and the adhesion and bending imitation nature to the base resin film of the photocatalyst layer obtained, and flexibility are improved remarkably and strong acid is not included, the obtained photocatalyst coating liquid can be coated using the usual coating equipment which has not performed special rustproofing to corrosion or generating of rust.

[0045] [Photocatalyst coating film] The photocatalyst coating film produced using such photocatalyst coating liquid consists of a multilayer film which carried out the laminating of a rebound ace court layer, a barrier layer, and the photocatalyst layer one by one the multilayer film which carried out the laminating of a barrier layer and the photocatalyst layer one by one on the base resin film, or on the base resin film.

[0046] A photocatalyst layer with a thickness of 1 micrometer or less is formed in the photocatalyst layer in this case using said photocatalyst coating liquid. Moreover, an adhesive layer, an exfoliation film, etc. are prepared in the field of the opposite side if needed the photocatalyst layer side of a base resin film.

[0047] What formed thermoplastic synthetic-resin ingredients, such as polyethylene, polyester, a polycarbonate, polyolefine, an acrylic, and vinyl chloride, in the shape of a film is used for a base resin film.

[0048] The rebound ace court layer coated and prepared on a base resin film To acrylic ultraviolet-rays hardenability resin, silicone system ultraviolet-rays hardenability resin, or silicone system thermosetting resin ZrO₂, SiO₂, and ATO, ITO and SiO₂ aluminum 2O₃ etc. -- TiO₂ by which surface coating was carried out -- the same -- SiO₂ aluminum 2O₃ etc. -- at least one or more sorts of metallic-oxide particles of the ZnO(s) by which surface coating was carried out 10-75 that of which weight % distribution was done -- thickness 1-10 It prepares mum grade.

[0049] The reason using these metallic oxides is for an improvement of a film degree of hardness, reduction of membranous hardening contraction, dispersion of the ultraviolet rays by

the metallic-oxide particle, degradation prevention of the base resin film by absorption, an adhesion improvement with a barrier layer, etc. especially -- SiO₂ aluminum 2O₃ etc. -- TiO₂ by which surface coating was carried out the same -- SiO₂ and aluminum 2O₃ etc. -- in order that ZnO by which surface coating was carried out may be excellent in the ultraviolet absorption engine performance and may prevent the photodegradation of a base resin film, it is suitable.

[0050] In order to improve the adhesion of a rebound ace court layer and a base resin film, it is desirable to apply the well-known surface treatment approach. For example, the approach of forming beforehand the approach of oxidizing a base resin film front face by corona discharge treatment, and raising compatibility with a rebound ace court layer or a base resin film and the thermosetting good polyester resin of adhesion, thermosetting polyurethane resin, thermosetting acrylics, etc. on a base resin film etc. is mentioned.

[0051] Moreover, if the prepared barrier layer which coats with the rebound ace court layer formed on the base resin film or the base resin film is not what was excellent in adhesion to both base resin film or rebound ace court layer, it will not become. As what satisfies such a requirement, it is the hydrolysis liquid of alkyltrialkoxysilane (R-Si₃ (OR)). The thing which comes to form membranes to 1 micrometer or less is suitable.

[0052] The reason is because it has the alkyl group well stuck in a base resin film or a rebound ace court layer, and the alkoxy group well stuck in a photocatalyst layer in one molecule, and since the film obtained by condensation is inorganic film which considered SiO association as the main configurations, it is for a photocatalyst layer being hard to receive degradation.

[0053] Since an alkyltrialkoxysilane (R-Si₃ (OR)) hydrolysis catalyst is the same as that of the case of an inorganic system binding material, it is suitable for it to use beta-diketone metal complex and an acetoacetic ester metal complex. Such a barrier layer can secure the adhesion and bending imitation nature of the photocatalyst film while preventing degradation of the base resin film by the photocatalyst.

[0054] Furthermore, in preparing an adhesive layer in the field of the opposite side the photocatalyst stratification side of a base resin film, it uses suitably acrylic adhesion resin or silicon system adhesion resin as an adhesive layer formation ingredient. Moreover, the weatherability of a photocatalyst coating film can be raised by giving ultraviolet absorption nature to an adhesive layer if needed.

[0055] As for ultraviolet rays required for photocatalyst activity, as an ultraviolet ray absorbent used in order to give ultraviolet absorption nature to an adhesive layer, what intercepts only the ultraviolet rays which fully penetrate and cause degradation of a base resin film is desirable. Ultraviolet rays required for a photocatalysis Although it is ultraviolet rays 380nm or less, ultraviolet rays of 330 or less nm have little quantity of light, and the contribution to photocatalyst activity is small. On the other hand As for ultraviolet rays 330nm or less, it is

desirable to intercept, since it becomes the cause which causes degradation of a base resin film in the long run.

[0056] That is, an absorption field the ultraviolet absorption material added to the adhesive layer of a photocatalyst coating film A thing 330nm or less is desirable. Although it is possible, since there is a place to which photocatalyst activity is reduced, it is not desirable to also use the ultraviolet absorption material which has [330nm or more] absorption.

[0057] They are the ultraviolet absorption wavelength of a photocatalyst particle which consists of TiO₂ in which the ultraviolet absorption engine performance is excellent, and ZnO, and 380nm or less. Moreover, it is more desirable to also intercept the wavelength field of short wavelength rather than 350 nm, since it becomes the cause which causes the photodegradation of a transparence base by one side, although the ultraviolet rays of short wavelength contribute some to photocatalyst activity rather than 350 nm.

[0058] The photocatalyst coating film which has such high photocatalyst activity is suitable for an offensive odor component, removal of dirt and an environmental pollutant, etc., and wallpaper, the film for apertures, the film for automobiles, a road sound-proof wall, etc. can stick and use it for the part for which the resin shaping plate and the resin sheet are used.

[0059]

[Example]

[Example 1] Laminated film of a barrier layer and a photocatalyst layer (photocatalyst particle dispersion liquid)

First [an average of] particle diameter 7nm anatase mold TiO₂ Particle 20 Weight section Tetra-ethoxy silane 7 Weight section Ethylamine Ethanol included 300 ppm 73 Weight section Diameter glass bead of 1mm Anatase mold TiO₂ by which carried out mixed distribution with the ball mill with the 100 sections one whole day and night, and surface coating was carried out by the porosity silica Ethanol dispersion liquid were obtained. These dispersion liquid are the anatase mold TiO₂ by which surface coating was carried out by the porosity silica. The diameter of a particulate material It was 12 nm.

[0060]

(Photocatalyst coating liquid)

A tetra-ethoxy silane 25 Weight section Ethyl-acetoacetate zirconium (hydrolysis catalyst) The 0.5 weight section Ethanol 40 Weight section Ion exchange water 35 The weight section is mixed and it is temperature. In the solution made to react by 60 ** for 1 hour, said photocatalyst particle dispersion liquid were mixed so that it might become the weight ratio of TiO₂/SiO₂ =1/1, and photocatalyst coating liquid was obtained in it. in addition, the number average molecular weight of the hydrolysis and the condensate of a tetra-ethoxy silane -- gel par MITESHON chromatography Place measured by law (it is hereafter written as the GPC

method) 1100 it was .

[0061]

(Barrier layer coating liquid)

methyl trimetoxysilane 15 The weight section Ethyl-acetoacetate zirconium (hydrolysis catalyst) The 0.5 weight sections Ethanol 65 The weight section Ion exchange water 20 the weight section is mixed -- 60 ** It was made to react for 1 hour and considered as the coating liquid for barrier layers. In addition, place which measured the number average molecular weight of the hydrolysis and the condensate of methyl trimetoxysilane by the GPC method It was 980.

[0062] (Photocatalyst coating film) Said barrier layer coating liquid is applied to polyester film with a wire bar. It dries at 100 degrees C and, subsequently said photocatalyst coating liquid is applied with a wire bar. The transparent photocatalyst coating film was obtained by drying at 100 degrees C.

[0063] Place which evaluated the adhesion of a photocatalyst layer by the squares tape friction test It was 100/100. Moreover, when the photocatalyst activity of this film was measured by the following approaches, a result shown in drawing 1 was brought.

[0064] (Measuring method) Volume To the inside of the TEDORA back of 2000 cc 100cm² The photocatalyst coating film of magnitude is put in and gas concentration Acetaldehyde gas was introduced so that it might be set to 110 ppm. It is illuminance reinforcement by to [outside a bag] the black light. 1.0 mw/cm² Ultraviolet rays were irradiated and change of the gas concentration inside a bag was measured.

[0065]

[Example 2] Laminated film of a rebound ace court layer, a barrier layer, and a photocatalyst layer (rebound ace court layer coating liquid)

Pentaerythritol tetraacrylate 50 Weight section Pentaerythritol thoria chestnut rate 25 Weight section N-vinyl pyrrolidone 25 Weight section 3 and 3-dimethyl-4-methoxybenzophenone 3 Weight section Zirconium dioxide (first [an average of] particle diameter 50 nm) 120 Weight section Toluene 500 The weight section was mixed, the paint shaker distributed for 5 hours, and acrylic UV hardenability hard coating liquid was obtained.

[0066] (Photocatalyst coating film) It applied so that the thickness after hardening said hard coating liquid to polyester film might be set to 3 micrometers, and the barrier layer and the photocatalyst layer were made to form still like an example 1. The photocatalyst activity of the formed photocatalyst film was completely the same as the film of an example 1. Furthermore, although the blemish went into the film surface with the film of an example 1 when the abrasion-proof nature of this film was evaluated by rubbing 5 ****s of **0000 No. steel wool by the 1kg load, a blemish did not enter with the film of an example 2.

[0067] [Example 3] The methanol was used instead of another mode ethanol of the laminated film of a barrier layer and a photocatalyst layer, the tetramethoxy silane was used instead of the tetra-ethoxy silane, and the photocatalyst film was obtained by the same approach as an example 1. in addition, place which measured the number average molecular weight of tetramethoxy silane hydrolysis and a condensate by the GPC method 1300 it was . When the photocatalyst activity of this photocatalyst coating film was measured by the same approach as an example 1, the result shown in drawing 1 was obtained.

[0068]

[Example 4]

Anatase mold TiO₂ Particle (first [an average of] particle diameter 7nm) 25 Weight section Phosphoric ester system surfactant 4 Weight section Ethanol 76 It is a diameter glass bead of 1mm about the weight section. Mixed distribution is carried out with a ball mill with the 100 weight sections one whole day and night, and it is the anatase mold TiO₂. The ethanol dispersion liquid of a particle were obtained. Photocatalyst coating liquid and a photocatalyst coating film were obtained by the approach of a publication in the second half of an example 1 using these dispersion liquid.

[0069] the place which measured the photocatalyst activity of this photocatalyst coating film by the same approach as an example 1 -- exposure 18 activity does not discover time amount -- 18 The same activity as an example 1 was discovered after time amount. When it distributes using an organic substance system dispersant, this means that activity is not discovered until a dispersant decomposes with photocatalyst activity.

[0070] [Example 1 of a comparison] After changing the hydrolysis catalyst into the hydrochloric acid and also obtaining barrier layer coating liquid and photocatalyst coating liquid according to an example 1, according to the example 1, the photocatalyst coating film was created further. in addition, the number average molecular weight of the hydrolysis and the condensate of the tetra-ethoxy silane in barrier layer coating liquid and photocatalyst coating liquid -- both -- 2300 it was .

[0071] place which was not enough as for adhesion on the base resin film of the barrier layer in this photocatalyst coating film, and a photocatalyst layer, and performed the squares tape friction test 0/100 it was . The hydrolyzate to generate is three-dimension-like, and is hard and this is considered that adhesion with an elasticity base resin film fell. Since this photocatalyst coating liquid had a possibility that 2 or less and acidity may be strong and pH may corrode the metal section of coating equipment, it was still more difficult to actually use it.

[0072]

[Effect of the Invention] With the photocatalyst coating liquid applied to claim 1 by this invention as mentioned above, number average molecular weight with a photocatalyst particle

1500 The photocatalyst film which was excellent in flexibility by including an inorganic system binding material which uses the following tetra-ARUKOKO xylan hydrolysis and condensates as a principal component can be formed, and coating can be performed using usual coating equipment, without acidity or alkalinity's not showing acidity but devising special treatment to corrosion or generating of rust.

[0073] Moreover, with the photocatalyst coating liquid concerning claim 2, since said inorganic system binding material is the tetra-alkoxysilane hydrolysis and the condensate which uses beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst, a photocatalyst layer can be formed on a supple base material resin film.

[0074] Moreover, with the photocatalyst coating liquid concerning claim 3, said photocatalyst particle is TiO_2 . Since it is a particle or a ZnO particle, photocatalyst activity can be demonstrated effectively.

[0075] Moreover, the photocatalyst coating liquid concerning claim 4 It is the compound light catalyst particle in which said photocatalyst particle carried out surface coating by the porosity silica. Since this compound light catalyst particle distributes under alkaline conditions adsorption of the gas by the physical-adsorption ability of the porosity silica which exists in the front face of a photocatalyst particle -- it becomes the thing excellent in the transparency of the photocatalyst layer which resolution can be added and can be made to demonstrate photocatalyst activity effectively, and is obtained since it is high dispersibility.

[0076] Moreover, with the photocatalyst coating liquid concerning claim 5, photocatalyst activity can be raised much more effectively by having permuted said a part of photocatalyst particle by the electronic conduction nature particle.

[0077] Moreover, with the photocatalyst coating film concerning claim 6, from having the photocatalyst layer obtained by applying photocatalyst coating liquid according to claim 1 to 5 on a base resin film, it has high photocatalyst activity and can use suitable for an offensive odor component, removal of dirt and an environmental pollutant, etc.

[0078] moreover, with the photocatalyst coating film concerning claim 7 By having carried out the laminating of a barrier layer and said photocatalyst layer one by one on the base resin film By could raise the adhesion of said photocatalyst layer to a base resin film, while preventing degradation of a base resin film by the barrier layer, or having carried out the laminating of a rebound ace court layer, a barrier layer, and said photocatalyst layer one by one The endurance of a photocatalyst coating film can be raised by the rebound ace court layer.

[0079] Moreover, with the photocatalyst coating film concerning claim 8, when said barrier layer was formed of hydrolysis and the condensate of alkyltrialkoxysilane, a barrier layer can be produced efficiently, without needing the acid, and the need of taking the special cure to corrosion or generating of rust can be abolished.

[0080] Moreover, with the photocatalyst coating film concerning claim 9, a thing with the adhesion and bending imitation nature to a supple base material film is made by having generated hydrolysis and the condensate of said alkyltrialkoxysilane, using beta-diketone metal complex or an acetoacetic ester metal complex as a hydrolysis catalyst.

[0081] moreover, with the photocatalyst coating film concerning claim 10 While said rebound ace court layer is formed by acrylic ultraviolet-rays hardenability resin, silicon system ultraviolet-rays hardenability resin, or silicon system thermosetting resin By containing at least one or more sorts of particles among ZrO_2 , SiO_2 , ATO, ITO, TiO_2 by which surface coating was carried out, and ZnO by which surface coating was carried out Formation of a barrier layer is made easy, the hardness of a film is raised, abrasion-proof nature can be raised, the film hardening shrinkage characteristics of preventing curl of a photocatalyst coating film can be reduced, and degradation of a base resin film can be made to prevent further.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the photocatalyst activity of the photocatalyst coating film in an example.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-347418

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

21/06

21/06

Z

B 3 2 B 27/20

B 3 2 B 27/20

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157743

(22) 出願日 平成10年(1998)6月5日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 大野 宏次

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 加藤 博貢

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 岸本 淳

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新材料事業部内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒コーティング液および光触媒コーティングフィルム

(57) 【要約】

【課題】 基体樹脂フィルムの軟化点以下の温度で充分に硬化し、基体樹脂フィルムに対する密着性、曲げ追随性が良好であり、液性が酸性を示さず、コーティング装置を腐食することがない光触媒コーティング液、および、この光触媒コーティング液を用いて形成された光触媒コーティングフィルムを提供することを課題とする。

【解決手段】 光触媒コーティング液は、光触媒微粒子と、数平均分子量が1500以下のテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物を主成分とする無機系結合材とを含むように構成し、光触媒コーティングフィルムは、光触媒コーティング液を基体樹脂フィルム上に塗布することにより得られる光触媒層を有するものに構成する。

特許庁 印刷局 印刷

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒微粒子と、数平均分子量が1500以下のテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物を主成分とする無機系結合材とを含むことを特徴とする光触媒コーティング液。

【請求項2】前記無機系結合材がβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いるテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物であることを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項3】前記光触媒微粒子が TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項4】前記光触媒微粒子が多孔質シリカにより表面被覆した複合光触媒微粒子であり、この複合光触媒微粒子がアルカリ性条件の下で分散したことを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項5】前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子で置換したことを特徴とする請求項1記載の光触媒コーティング液。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の光触媒コーティング液を基体樹脂フィルム上に塗布することにより得られる光触媒層を有することを特徴とする光触媒コーティングフィルム。

【請求項7】基体樹脂フィルム上にバリア層と前記光触媒層とを、またはハードコート層、バリア層および前記光触媒層とを順次積層したことを特徴とする請求項6記載の光触媒コーティングフィルム。

【請求項8】前記バリア層がアルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物により形成されたことを特徴とする請求項7記載の光触媒コーティングフィルム。

【請求項9】前記アルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物がβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いて生成されたことを特徴とする請求項8記載の光触媒コーティングフィルム。

【請求項10】前記ハードコート層がアクリル系紫外線硬化性樹脂、シリコン系紫外線硬化性樹脂、シリコン系熱硬化性樹脂のいずれかにより形成されるとともに、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ATO 、 ITO 、表面被覆された TiO_2 、表面被覆された ZnO のうち少なくとも1種以上の微粒子を含有することを特徴とする請求項7記載の光触媒コーティングフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基体樹脂フィルムに対する密着性、曲げ追随性等が良好な光触媒膜を形成することができる光触媒コーティング液、およびこの光触媒コーティング液を用いて形成された光触媒コーティングフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 TiO_2 、 ZnO 等の光触媒材料は、紫外線を吸収することにより生成する正孔や励起した電子の強い酸化還元力によって、悪臭成分や汚れ、環境汚染物質の除去や分解に利用されている。また、この光触媒材料を基体樹脂フィルムに担持させることにより光触媒機能を有する機能性フィルムが得られる。そして、光触媒材料を基体樹脂フィルムに担持させる方法としては、結合材成分を含む溶液に光触媒微粒子を分散し、これを基体樹脂フィルム上に塗布する方法が一般的に採用されている。

【0003】前記結合材成分としては、アクリル樹脂等の有機系樹脂は光触媒材料の光触媒活性により劣化してしまうために用いることができない。このため、シリカゾル、シリコンアルコキシド、リン酸塩、珪酸塩等の無機系結合材が用いられている。そして、前記シリコンアルコキシドは、これを加水分解および脱水縮合反応して得られた縮合物が用いられ、また、シリコンアルコキシドの加水分解触媒としては酸または塩基が用いられている。

【0004】〔問題点〕しかしながら、シリコンアルコキシドの加水分解、脱水縮合物は、硬化温度として180℃以上の高温を必要とし、基体樹脂フィルムの軟化点以下の温度で熱処理することができず、もって十分に硬化させることができず、膜強度、基体樹脂フィルムへの密着性、曲げ追随性が充分でないという問題点があった。また、酸を加水分解触媒に用いる場合は、液性が酸性となるため、コーティング装置が腐食するという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における問題点に鑑みて成されたものであり、この問題点を解消するため具体的に設定された課題は、基体樹脂フィルムの軟化点以下の温度で十分に硬化し、基体樹脂フィルムに対する密着性、曲げ追随性が良好であり、液性が酸性を示さず、コーティング装置を腐食することがない光触媒コーティング液、および、この光触媒コーティング液を用いて形成された光触媒コーティングフィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1に係る光触媒コーティング液は、光触媒微粒子と、数平均分子量が1500以下のテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物を主成分とする無機系結合材とを含むことを特徴とするものである。

【0007】請求項2に係る光触媒コーティング液は、前記無機系結合材がβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いるテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物であることを特徴とする。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0008】請求項3に係る光触媒コーティング液は、前記光触媒微粒子が TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることを特徴とする。

【0009】請求項4に係る光触媒コーティング液は、前記光触媒微粒子が多孔質シリカにより表面被覆した複合光触媒微粒子であり、この複合光触媒微粒子がアルカリ性条件の下で分散したことを特徴とする。

【0010】請求項5に係る光触媒コーティング液は、前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子で置換したことを特徴とする。

【0011】また、請求項6に係る光触媒コーティングフィルムは、請求項1～5のいずれかに記載の光触媒コーティング液を基体樹脂フィルム上に塗布することにより得られる光触媒層を有することを特徴とするものである。

【0012】請求項7に係る光触媒コーティングフィルムは、基体樹脂フィルム上にバリア層と前記光触媒層とを、またはハードコート層、バリア層および前記光触媒層とを順次積層したことを特徴とする。

【0013】請求項8に係る光触媒コーティングフィルムは、前記バリア層がアルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物により形成されたことを特徴とする。

【0014】請求項9に係る光触媒コーティングフィルムは、前記アルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物が β -ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いて生成されたことを特徴とする。

【0015】請求項10に係る光触媒コーティングフィルムは、前記ハードコート層がアクリル系紫外線硬化性樹脂、シリコン系紫外線硬化性樹脂、シリコン系熱硬化性樹脂のいずれかにより形成されるとともに、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ATO 、 ITO 、表面被覆された TiO_2 、表面被覆された ZnO のうち少なくとも1種以上の微粒子を含有することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、発明の趣旨

をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0017】〔光触媒コーティング液〕この実施の形態による、特定の加水分解触媒を用いて形成されたテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物を主成分とする無機系結合材を含有した光触媒コーティング液は、特別な防食処置を講じていない通常のコーティング装置を用いてコーティングを行うことができ、優れた光触媒活性を有する光触媒コーティングフィルムを形成する。

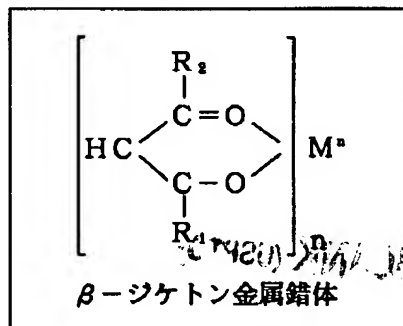
【0018】一般に、無機系結合材として、テトラアルコキシシランの加水分解縮合反応物を用いた場合、テトラアルコキシシランの加水分解縮合反応は添加する水の pH により生成するポリマーの構造や分子量が大きく異なるため、用いる加水分解触媒により得られる膜特性が異なったものとなる。

【0019】通常、酸を触媒に用いた場合には、加水分解縮合物は多くの未縮合のシラノール基と三次元的架橋構造をもったシリカゾルの混合物となり、低温で硬化することが困難で、硬化した膜は非常に硬い膜となるため、基体樹脂フィルムのような軟質材料に対しては曲げ追随性がなく、密着性が得られない。一方、塩基を触媒に用いた場合、加水分解縮合反応が急激に進行し、巨大分子になってしまうため、基材樹脂フィルムとの密着性がまったく得られない。

【0020】しかしながら、加水分解触媒のうち、一般式(1)で表される β -ジケトン金属錯体、または一般式(2)で表されるアセト酢酸エステル金属錯体を用いることにより、腐食や錆の発生に対して特別な処置を講じることなく、通常のコーティング装置を用いて基体樹脂フィルムにコーティングを行うことが可能となり、低温で硬化し、基体樹脂フィルムに対して十分な密着性および曲げ追随性を持たせることができ、所定の目的を達成させるためには最適である。

【0021】

【化1】



$M^n = n$ 価金属

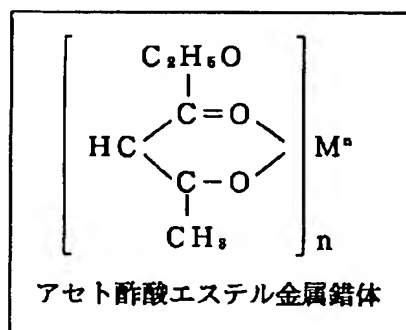
$M = \text{Au}, \text{Ti}, \text{Co}, \text{Sb}, \text{Cu}, \text{Zn},$
 $\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Ni},$
 $\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Ce}, \text{Ta},$
 $\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Al}, \text{Zr}$

$R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9,$
 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5$ など

【0022】

【化2】

THIS PAGE BLANK (USPTO)



$\text{M}^n = n$ 価金属

$\text{M} = \text{Au}, \text{Tl}, \text{Co}, \text{Sb}, \text{Cu}, \text{Zn},$
 $\text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Ni},$
 $\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{In}, \text{Ce}, \text{Ta},$
 $\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Al}, \text{Zr}$

【0023】加水分解・脱水縮合反応に対する触媒の影響を調べるため、酸、塩基、およびβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒にしたテトラアルコキシシランの加水分解・脱水縮合物の数平均分子量を測定したところ、β-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を用いた場合には数平均分子量が1500以下と最も小さく、次に数平均分子量が小さいものは酸を用いた場合であり、塩基を用いた場合には加水分解機構が異なり、造膜性を示すことなく連鎖的に架橋するためゲル体あるいは粒子となり、しかも数平均分子量が最も大きいという結果を得た。

【0024】この結果から、β-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体によるテトラアルコキシシランの加水分解・脱水縮合は、反応が穏やかに進行するため、酸で加水分解したものに比べて架橋度が低く分子量がより小さくなり、酸を用いたときに多く生成する未縮合の $\text{Si}(\text{OH})_4$ の生成もなく、低温で脱水縮合しやすく、また、鎖状分子の生成比率が高くなるため、柔軟性のある膜となり、密着性、曲げ追随性の良い膜になる。

【0025】使用される光触媒微粒子としては、 TiO_2 微粒子または ZnO が例示でき、特に、光触媒性能を効果的に発揮させるためにはアナターゼ型 TiO_2 微粒子が好ましい。また、光触媒微粒子として、 TiO_2 微粒子または ZnO の表面を多孔質シリカ層により表面被覆した複合光触媒微粒子も好適に用いられる。

【0026】この複合光触媒微粒子をアルカリ性条件下で分散させたものが、光触媒微粒子の表面に存在する多孔質シリカの物理吸着能による気体の吸着を増進させ、光触媒微粒子による分解機能を効率良く発揮させる。

【0027】また、光触媒微粒子または複合光触媒微粒子をコーティング液中に高分散させるためには、光触媒微粒子または複合光触媒微粒子の平均一次粒子径は100nm以下とするのが好適である。この粒径が小さいほど得られる光触媒層の透明性が向上し、また光触媒活性も高くなる。

【0028】また、光触媒効果を改善するため、光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子で置換することが好適

である。このための電子伝導性微粒子としては、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Ru 等の貴金属、または In_2O_3 、 SnO_2 等の金属酸化物を例示することができる。

【0029】電子伝導性微粒子の粒径は、光触媒微粒子の粒径と同等以下とする。この電子伝導性微粒子の粒径が大きいと、得られる光触媒層の透明性および膜強度を損ない、また、光触媒活性の改善効果も低くなる。光触媒微粒子に対する電子伝導性微粒子の配合比は、光触媒微粒子100重量部に対して最大140重量部、好ましくは最大120重量部とする。140重量部を超えて添加すると、かえって光触媒活性が低下する。

【0030】以下では、光触媒微粒子としてアナターゼ型 TiO_2 微粒子を用い、この光触媒微粒子の表面を多孔質シリカにより表面被覆した複合光触媒微粒子を用いた場合を例にとり、光触媒コーティング液を詳細に説明する。

【0031】オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル等のテトラアルコキシシランのアルコール溶液中にアナターゼ型 TiO_2 微粒子を加え、微量のアルカリ性物質を加えた後、ボールミル、サンドミル等の解砕機による高い解砕力を与えることにより、アナターゼ型 TiO_2 微粒子表面の吸着水によってテトラアルコキシシランが加水分解を受け、多孔質シリカ層がアナターゼ型 TiO_2 微粒子の表面に生成した複合光触媒微粒子が生成するとともに、アルカリ性条件下でのシリカの表面電荷反発により分散安定化した分散液が得られる。

【0032】複合光触媒微粒子の分散液中における分散粒子径は100nm以下が好適であり、分散粒子径が小さいほど透明性を得やすくなり、また光触媒活性も高いものが得られる。また、有機系界面活性剤を用いることなく分散粒子径が100nm以下という可視光線の波長よりも小さく、かつ分散安定性の高い分散液が容易に得られるため、透明性および光触媒活性の高い膜を得ることができる。

【0033】光触媒微粒子の分散とシリカ表面処理とは同時に行う必要がある。分散が先に行われると、シリカ表面処理される時には、凝集粒子となってしまう、微粒子分散液とならない。一方、シリカ表面処理のみを先にを行うと凝集粒子のまま処理されるため微粒子分散体とな

THIS PAGE BLANK (USPTO)

らない。したがって、微粒子分散液を得るためには分散とシリカ表面処理とを同時に行うようにする。

【0034】分散液に用いる分散媒としては、極性溶媒、または水と極性溶媒との混合物を用いる。極性溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールが好適である。

【0035】極性溶媒を用いるのは、光触媒微粒子表面に形成される電気二重層が非極性溶媒よりも厚くなり、微粒子の反発を得やすく、分散および安定化が容易となり、また、蒸気臭が刺激的でないため作業上好ましく、さらにまた、テトラアルコキシシランの加水分解・縮合物と混合し易い等、実用上、多くの利点があるからである。

【0036】微量添加するアルカリ性物質としては、アンモニア、アンモニウム塩、アミン化合物またはアミン化合物の脂肪酸塩類が好ましい。アンモニウム塩としては、酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム等を例示することができる。

【0037】アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジエチルアニリン、トルイジン、ジベンジルアミン等を例示することができる。

【0038】アミン化合物の脂肪酸塩類としては、前記アミン化合物の酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カブロン酸塩等を例示することができる。アルカリ性物質の添加量としては、30～2000ppmが好ましく、特に50～1000ppmがより好ましい。アルカリ性物質の添加量が少なすぎると加水分解が進行せず、光触媒微粒子表面にシリカ層を生成することができない。一方、アルカリ性物質が多すぎると加水分解・脱水縮合反応が急激に進行してしまい、液が固化する恐れがある。

【0039】分散液におけるテトラアルコキシシランの混合比率は、 SiO_2 に換算して光触媒粒子の2～35重量%が良く、より好ましくは5～20重量%である。混合比率が2重量%未満の場合はアルカリ領域の分散性が不十分となり、35重量%を超えると光触媒活性を阻害する結果となる。加水分解のための水分は添加しなくても良く、好ましくは添加せず、光触媒微粒子の吸着水のみで加水分解した方がよい。

【0040】テトラアルコキシシラン分子は光触媒微粒子表面の水分とアルカリ性物質により加水分解されて、

シリケートオリゴマーとなって光触媒微粒子表面に析出し付着する。この場合、シリケートオリゴマーが粒子表面に緻密に付着してしまうと光触媒活性を損なってしまう。このため、加水分解触媒としてのアルカリ性物質は、前記添加量の範囲にする必要があり、この範囲の添加量であれば光触媒微粒子表面に形成するシリカ層は多孔質となり、光触媒活性を阻害することがない。

【0041】このようにして得られた分散液と、加水分解触媒として β -ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を用いて反応させて得たテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物からなる無機系結合材とを混合することにより、求める光触媒コーティング液が得られる。

【0042】テトラアルコキシシラン加水分解・脱水縮合反応は、通常、テトラアルコキシシランの2～20倍モルの水を含む極性溶媒中に、テトラアルコキシシランと1倍モル以下の前記加水分解触媒とを添加して行う。反応条件は特に制限されず、通常、30～80℃で、0.5～48時間程度反応させる。

【0043】光触媒微粒子とテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物からなる無機系結合材との混合比率は、光触媒微粒子30～80重量%、テトラアルコキシシラン加水分解・縮合物70～20重量% (SiO_2 換算)とするのが好ましい。光触媒微粒子30重量%未満では光触媒活性が充分でなく、80重量%を超えると光触媒膜の密着性、硬さ、耐摩耗性が不十分となる。混合手段は特に限定されるものではなく、プロペラ攪拌機等の通常の混合手段を用いることができる。

【0044】このようにして得られた光触媒コーティング液は、基体樹脂フィルムの軟化点以下の低温でも十分に硬化し、得られる光触媒層の基体樹脂フィルムに対する密着性、曲げ追随性、可撓性を著しく改善し、また強酸を含まないため、腐食や錆の発生に対して特別な防錆処理を施していない通常のコーティング装置を用いてコーティングすることができる。

【0045】〔光触媒コーティングフィルム〕このような光触媒コーティング液を用いて作製する光触媒コーティングフィルムは、基体樹脂フィルム上にバリア層と光触媒層を順次積層した多層フィルムか、または基体樹脂フィルム上にハードコート層、バリア層、光触媒層を順次積層した多層フィルムからなる。

【0046】この場合の光触媒層には前記光触媒コーティング液を用いて厚み1 μm 以下の光触媒層を形成する。また、基体樹脂フィルムの光触媒層側と反対側の面には、粘着層や剥離フィルム等を必要に応じて設ける。

【0047】基体樹脂フィルムは、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、アクリル、塩化ビニール等の熱可塑性合成樹脂材料をフィルム状に形成したものを用いる。

【0048】基体樹脂フィルム上にコーティングして設

THIS PAGE BLANK (USPTO)

けるハードコート層は、アクリル系紫外線硬化性樹脂、シリコン系紫外線硬化性樹脂、シリコン系熱硬化性樹脂のいずれかに、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ATO 、 ITO 、 SiO_2 や Al_2O_3 等で表面被覆された TiO_2 、同じく SiO_2 や Al_2O_3 等で表面被覆された ZnO のうちの少なくとも1種以上の金属酸化物微粒子を10～75重量%分散させたものを厚み1～10 μm 程度設ける。

【0049】これらの金属酸化物を用いる理由は、膜硬度の改善、膜の硬化収縮の低減、金属酸化物微粒子による紫外線の散乱、吸収による基体樹脂フィルムの劣化防止、バリア層との密着性改善等のためである。特に、 SiO_2 や Al_2O_3 等で表面被覆された TiO_2 や、同じく SiO_2 や Al_2O_3 等で表面被覆された ZnO は紫外線吸収性能が優れ、基体樹脂フィルムの劣化を防止するため好適である。

【0050】ハードコート層と基体樹脂フィルムとの密着性を向上するため公知の表面処理方法を適用することが望ましい。例えば、コロナ放電処理により基体樹脂フィルム表面を酸化してハードコート層との親和性を向上させる方法、または、基体樹脂フィルムと密着性の良い熱硬化性ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等を予め基体樹脂フィルム上に成膜する方法等が挙げられる。

【0051】また、基体樹脂フィルムまたは基体樹脂フィルム上に形成したハードコート層にコーティングして設けるバリア層は、基体樹脂フィルムまたはハードコート層の両者に対して密着性の優れたものでなければならない。このような要求事項を満たすものとしては、アルキルトリアルコキシシラン($R-Si(OR)_3$)の加水分解液を1 μm 以下に成膜してなるものが好適である。

【0052】その理由は、基体樹脂フィルムまたはハードコート層に良く密着するアルキル基と、光触媒層に良く密着するアルコキシ基とを、1つの分子の中に持っているためであり、かつ縮合により得られる膜は、 SiO 結合を主な構成とした無機膜であるため、光触媒層により劣化を受け難いためである。

【0053】アルキルトリアルコキシシラン($R-Si$

【実施例1】バリア層と光触媒層との積層フィルム

(光触媒微粒子分散液)

平均一次粒子径 7nmのアナターゼ型 TiO_2 微粒子	20 重量部
テトラエトキシシラン	7 重量部
エチルアミンを 300ppm含むエタノール	73 重量部

を1mm径ガラスビーズ100部とともにボールミルで一夜混合分散し、多孔質シリカで表面被覆されたアナターゼ型 TiO_2 のエタノール分散液を得た。この分散液

(光触媒コーティング液)

テトラエトキシシラン	25 重量部
アセト酢酸エチルジルコニウム(加水分解触媒)	0.5重量部

(OR)₃)加水分解触媒は、無機系結合材の場合と同様の理由から、 β -ジケトン金属錯体およびアセト酢酸エステル金属錯体を用いるのが好適である。このようなバリア層は、光触媒による基体樹脂フィルムの劣化を防止するとともに光触媒膜の密着性や曲げ追随性を確保することができる。

【0054】さらに、基体樹脂フィルムの光触媒層形成側と反対側の面に粘着層を設ける場合には、粘着層形成材料としてアクリル系粘着樹脂またはシリコン系粘着樹脂を好適に用いる。また、必要に応じて粘着層に紫外線吸収性を付与することにより、光触媒コーティングフィルムの耐候性を向上させることができる。

【0055】粘着層に紫外線吸収性を付与するために用いる紫外線吸収剤としては、光触媒活性に必要な紫外線は十分に透過し、基体樹脂フィルムの劣化を引き起こす紫外線のみ遮断するものが望ましい。光触媒反応に必要な紫外線は380nm以下の紫外線であるが、このうち、330nm以下の紫外線は光量が少なく、光触媒活性への寄与は小さい。一方330nm以下の紫外線は長期的には基体樹脂フィルムの劣化を引き起こす原因となるため遮断することが望ましい。

【0056】すなわち、光触媒コーティングフィルムの粘着層に添加する紫外線吸収材は、吸収領域が330nm以下のものが望ましい。330nm以上に吸収のある紫外線吸収材も用いることは可能であるが、光触媒活性を低下させるところがあるため好ましくない。

【0057】紫外線吸収性能が優れる TiO_2 、 ZnO からなる光触媒微粒子の紫外線吸収波長は、380nm以下である。また、350nmよりも短波長の紫外線は光触媒活性に多少は寄与するが、一方で透明基体の劣化を引き起こす原因となるため、350nmよりも短波長の波長領域も遮断する方が望ましい。

【0058】このような高い光触媒活性を有する光触媒コーティングフィルムは、悪臭成分や汚れ、環境汚染物質の除去等に好適であり、壁紙、窓用フィルム、自動車用フィルム、道路防音壁等、樹脂成形板や樹脂シートが用いられている部分に貼着して利用することができる。

【0059】

【実施例】

は、多孔質シリカで表面被覆されたアナターゼ型 TiO_2 の分散粒子径が12nmであった。

【0060】

THIS PAGE BLANK (USPTO)

エタノール
イオン交換水

を混合し、温度 60℃で1時間反応させた溶液に、前記光触媒微粒子分散液を $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 = 1/1$ の重量比となるように混合して光触媒コーティング液を得た。なお、テトラエトキシシランの加水分解・縮合物の(バリア層コーティング液)

メチルトリメトキシシラン
アセト酢酸エチルジルコニウム(加水分解触媒)
エタノール
イオン交換水

を混合し、60℃で1時間反応させてバリア層用コーティング液とした。なお、メチルトリメトキシシランの加水分解・縮合物の数平均分子量をGPC法により測定したところ 980であった。

【0062】(光触媒コーティングフィルム) ポリエステルフィルムに前記バリア層コーティング液をワイヤーにより塗布して 100℃で乾燥し、ついで前記光触媒コーティング液をワイヤーにより塗布して 100℃で乾燥することにより透明な光触媒コーティングフィルムを得た。

【0063】光触媒層の密着性を基盤目テープ剥離試験

〔実施例2〕 ハードコート層とバリア層と光触媒層との積層フィルム
(ハードコート層コーティング液)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50 重量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	25 重量部
N-ビニルピロリドン	25 重量部
3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン	3 重量部
酸化ジルコニウム(平均一次粒子径 50 nm)	120 重量部
トルエン	500 重量部

を混合し、ペイントシェーカーで5時間分散し、アクリル系UV硬化性ハードコーティング液を得た。

【0066】(光触媒コーティングフィルム) ポリエステルフィルムに前記ハードコーティング液を硬化後の膜厚が3μmとなるように塗布し、さらに実施例1と同様にしてバリア層と光触媒層とを形成させた。形成された光触媒フィルムの光触媒活性は実施例1のフィルムと全く同じであった。さらに、このフィルムの耐擦傷性を#0000番のスチールウールを1kgの荷重で5往復摩擦することにより評価したところ、実施例1のフィルムでは膜面に傷が入ったが、実施例2のフィルムでは傷が

〔実施例4〕

アナターゼ型 TiO_2 微粒子(平均一次粒子径 7nm)	25 重量部
リン酸エステル系界面活性剤	4 重量部
エタノール	76 重量部

を1mm径ガラスビーズ 100重量部とともにボールミルで一昼夜混合分散してアナターゼ型 TiO_2 微粒子のエタノール分散液を得た。この分散液を用いて実施例1の後半に記載の方法で光触媒コーティング液および光触媒コーティングフィルムを得た。

40 重量部
35 重量部

数平均分子量をゲルパーミテーションクロマトグラフィ法(以下、GPC法と略記する)により測定したところ 1100 であった。
【0061】

15 重量部
0.5重量部
65 重量部
20 重量部

により評価したところ 100/100であった。また、このフィルムの光触媒活性を以下の方法で測定したところ図1に示す結果となった。

【0064】(測定方法) 容積 2000 ccのテドラバック内に 100cm² の大きさの光触媒コーティングフィルムを入れ、ガス濃度が 110ppmになるようにアセトアルデヒドガスを導入した。袋の外からブラックライトにより照度強度 1.0mw/cm² の紫外線を照射し、袋内部のガス濃度の変化を測定した。

【0065】

入らなかった。

【0067】〔実施例3〕 バリア層と光触媒層との積層フィルムの別態様

エタノールのかわりにメタノールを、テトラエトキシシランのかわりにテトラメトキシシランを用いて、実施例1と同様の方法で光触媒フィルムを得た。なお、テトラメトキシシラン加水分解・縮合物の数平均分子量をGPC法により測定したところ 1300 であった。この光触媒コーティングフィルムの光触媒活性を実施例1と同様の方法により測定したところ図1に示す結果を得た。

【0068】

【0069】この光触媒コーティングフィルムの光触媒活性を実施例1と同様の方法で測定したところ、照射 18 時間までは活性が発現せず、18 時間以後は実施例1と同様の活性が発現した。これは有機物系分散剤を用いて分散した場合、分散剤が光触媒活性により分解するま

THIS PAGE BLANK (USPTO)

で活性が発現しないことを意味している。

【0070】〔比較例1〕加水分解触媒を塩酸に変えた他は実施例1に準じてバリア層コーティング液および光触媒コーティング液を得た後、さらに実施例1に準じて光触媒コーティングフィルムを作成した。なお、バリア層コーティング液および光触媒コーティング液中のテトラエトキシシランの加水分解・縮合物の数平均分子量はともに2300であった。

【0071】この光触媒コーティングフィルムにおけるバリア層および光触媒層の基体樹脂フィルムへの密着は充分ではなく、基盤目テープ剥離試験を行ったところ0/100であった。このことは、生成する加水分解物が3次元的で硬質であり、軟質基体樹脂フィルムとの密着性が低下したものである。さらにこの光触媒コーティング液はpHが2以下と酸性が強くコーティング装置の金属部を腐食するおそれがあるため、実際に使用することが困難であった。

【0072】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項1に係る光触媒コーティング液では、光触媒微粒子と、数平均分子量が1500以下のテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物を主成分とする無機系結合材とを含むことにより、可撓性に優れた光触媒膜を形成することができ、液性が酸性を示さず、腐食や錆の発生に対して特別な処置を講じることなく、通常のコーティング装置を用いてコーティングを行うことができる。

【0073】また、請求項2に係る光触媒コーティング液では、前記無機系結合材がβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いるテトラアルコキシシラン加水分解・縮合物であるから、柔軟性のある基材樹脂フィルム上に光触媒層を形成することができる。

【0074】また、請求項3に係る光触媒コーティング液では、前記光触媒微粒子が TiO_2 微粒子または ZnO 微粒子であることから、光触媒活性を効果的に発揮させることができる。

【0075】また、請求項4に係る光触媒コーティング液は、前記光触媒微粒子が多孔質シリカにより表面被覆した複合光触媒微粒子であり、この複合光触媒微粒子がアルカリ性条件の下で分散したものであるから、光触媒微粒子の表面に存在する多孔質シリカの物理吸着能による気体の吸着分解能が加わり、光触媒活性を効果的に発揮させることができ、また、高分散性であるため、得られる光触媒層の透明性が優れたものとなる。

【0076】また、請求項5に係る光触媒コーティング

液では、前記光触媒微粒子の一部を電子伝導性微粒子で置換したことにより、光触媒活性をより一層効果的に向上させることができる。

【0077】また、請求項6に係る光触媒コーティングフィルムでは、請求項1～5のいずれかに記載の光触媒コーティング液を基体樹脂フィルム上に塗布することにより得られる光触媒層を有することから、高い光触媒活性を有し、悪臭成分や汚れ、環境汚染物質の除去等に好適に利用することができる。

【0078】また、請求項7に係る光触媒コーティングフィルムでは、基体樹脂フィルム上にバリア層と前記光触媒層とを順次積層したことにより、バリア層によって基体樹脂フィルムの劣化を防止するとともに基体樹脂フィルムへの前記光触媒層の密着性を向上させることができ、またはハードコート層、バリア層および前記光触媒層とを順次積層したことにより、ハードコート層によって光触媒コーティングフィルムの耐久性を向上させることができる。

【0079】また、請求項8に係る光触媒コーティングフィルムでは、前記バリア層がアルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物により形成されたことにより、酸性物質を必要とせずに効率良くバリア層を作製することができ、腐食や錆の発生に対する特別な対策を講じる必要性をなくすことができる。

【0080】また、請求項9に係る光触媒コーティングフィルムでは、前記アルキルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物がβ-ジケトン金属錯体またはアセト酢酸エステル金属錯体を加水分解触媒として用いて生成されたことにより、柔軟性のある基材フィルムに対する密着性や曲げ追随性を有したものができ。

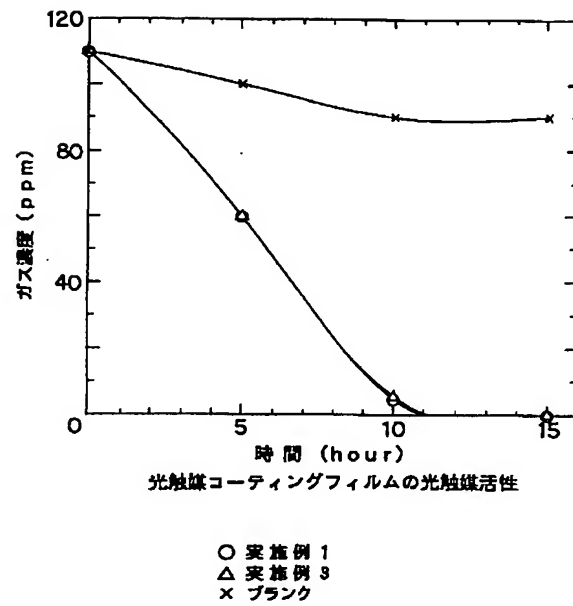
【0081】また、請求項10に係る光触媒コーティングフィルムでは、前記ハードコート層がアクリル系紫外線硬化性樹脂、シリコン系紫外線硬化性樹脂、シリコン系熱硬化性樹脂のいずれかにより形成されとともに、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ITO 、表面被覆された TiO_2 、表面被覆された ZnO のうち少なくとも1種以上の微粒子を含有することにより、バリア層の形成を容易にし、フィルムの硬さを向上させて耐擦傷性を向上させ、光触媒コーティングフィルムのカールを防止する等の膜硬化収縮性を低減させ、さらに基体樹脂フィルムの劣化を防止させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における光触媒コーティングフィルムの光触媒活性を示すグラフである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 光正
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

特許庁長官 昭和11年11月15日

THIS PAGE BLANK (USPTO)